

0-794871

На правах рукописи



МУХАМЕТРАХИМОВ РУСТЕМ ХАНИФОВИЧ

ФИБРОЦЕМЕНТНЫЕ ПЛИТЫ НА СМЕШАННОМ ВЯЖУЩЕМ

05.23.05 – Строительные материалы и изделия

АВТОРЕФЕРАТ

**диссертации на соискание ученой степени
кандидата технических наук**

Казань – 2012

Работа выполнена в Федеральном государственном бюджетном образовательном учреждении высшего профессионального образования «Казанский государственный архитектурно-строительный университет».

Научный руководитель: доктор технических наук, профессор
Изотов Владимир Сергеевич

Официальные оппоненты: **Недосеко Игорь Вадимович,**
доктор технических наук, профессор
ФГБОУ ВПО «Уфимский государственный неф-
тяной технический университет», профессор ка-
федры «Строительные конструкции»

НАУЧНАЯ БИБЛИОТЕКА КФУ



0000807404

Халиуллин Марат Ильсурович,
кандидат технических наук, доцент
ФГБОУ ВПО «Казанский государственный ар-
хитектурно-строительный университет», доцент
кафедры «Строительные материалы», начальник
управления научно-исследовательской деятель-
ностью

Ведущая организация: ЗАО «ВНИИСТРОМ им. Петра Петровича
Будникова»

Защита состоится «14» мая 2012 г. в 15:00 на заседании диссертационного совета Д 212.077.01 при Казанском государственном архитектурно-строительном университете по адресу: 420043, г. Казань, ул. Зеленая, 1, ауд. 3-203 (зал заседаний Ученого совета).

С диссертацией можно ознакомиться в библиотеке Казанского государственного архитектурно-строительного университета.

Автореферат разослан «10» апреля 2012 г.

Ученый секретарь
диссертационного совета

Абдрахманова Л.А.

ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

Актуальность работы. В настоящее время, несмотря на экономический кризис, в стране сохраняются достаточно высокие темпы строительства зданий и сооружений промышленного и гражданского назначения. Вместе с тем, значительная доля зданий, имеющих длительный срок эксплуатации, не отвечают современным теплотехническим и эстетическим требованиям. Для отделки фасадов вновь возводимых, а также при утеплении реконструируемых зданий большое применение находят вентилируемые фасадные системы, использование которых позволяет восстановить старые фасады и придать им более современный внешний вид. В качестве облицовочного материала в таких системах применяются различные материалы: керамогранит, алюминиевые панели, полимерные материалы, фиброцементные плиты (ФЦП) и др. Однако большинство из них ввозятся из других стран, отличаются высокой стоимостью и не всегда могут быть применены для строительства в наших погодных условиях.

Наиболее распространенным и доступным облицовочным материалом среди отечественных являются ФЦП на основе асбестовых волокон. Однако спрос на данные изделия ежегодно снижается. Связано это главным образом с распространяющимися сведениями о канцерогенности асбеста.

В этой связи актуальным становится вопрос разработки нового эффективного облицовочного материала на основе экологически чистого сырья невысокой стоимости, способного обеспечить надежность, долговечность и энергоэффективность эксплуатации зданий с возможностью внедрения на типовых линиях по производству асбестоцементных плит с максимальным использованием имеющегося оборудования. Одним из таких материалов являются ФЦП на основе целлюлозных волокон. Процесс их производства аналогичен асбестоцементным плитам. Фактически асбестоцементные плиты являются фиброцементными, однако на рынке России под ФЦП наиболее часто понимают плиты без содержания асбеста.

К недостаткам существующих ФЦП на основе целлюлозных волокон следует отнести малую прочность, высокое водопоглощение и низкую морозостойкость. В этой связи особую актуальность приобретают работы, направленные на решение вопросов повышения качества и долговечности ФЦП на основе целлюлозных волокон.

Цель работы – разработать составы фиброцементных плит на основе целлюлозных волокон с повышенными физико-механическими свойствами и долговечностью.

В соответствии с поставленной целью решались следующие задачи:

1. Разработать оптимальный состав модифицированного смешанного вяжущего для фиброцементных плит на основе портландцемента, молотого кварцевого песка и активной минеральной добавки.
2. Изучить зависимости водопотребности вяжущего, физико-механических свойств ФЦП на его основе от состава вяжущего, вида и количества целлюлозных волокон.
3. Модифицировать состав смешанного вяжущего оптимального состава

химическими добавками для повышения плотности, ударной вязкости, морозостойкости и водонепроницаемости фиброцементных плит.

4. Оптимизировать режим автоклавной обработки фиброцементных плит на основе модифицированного смешанного вяжущего.

5. Провести опытно-промышленную проверку результатов исследования и оценить технико-экономическую эффективность разработанных составов.

Научная новизна работы:

1. Получены новые данные об особенностях формирования микро- и макроструктуры ФЦП в зависимости от состава модифицированного смешанного вяжущего: (вид и количество активной минеральной добавки, дозировки флоккуланта и кремнийорганического соединения), заключающиеся в пониженном содержании свободного $\text{Ca}(\text{OH})_2$, высокоосновных гидросиликатов кальция (C_2SH_2), гидроалюмината кальция (C_3AH_6) и повышенном содержании низкоосновных форм гидросиликатов и гидроалюминатов, формировании более плотной и однородной структуры ФЦП с повышенными физико-механическими свойствами и долговечностью.

2. Впервые выявлена эффективность водонерастворимого кремнийорганического соединения «ФЭС-50» для объемной и поверхностной гидрофобизации ФЦП на основе целлюлозных волокон и модифицированного смешанного вяжущего, твердеющих при автоклавной обработке.

3. Впервые исследовано влияние степени ионного заряда и молекулярной массы полиакриламида на кинетику гидратации смешанного вяжущего и скорость осаждения фиброцементной суспензии. Показано, что с увеличением степени ионного заряда и молекулярной массы полиакриламида происходит ускорение процесса гидратации смешанного вяжущего, увеличение скорости осаждения фиброцементной суспензии и повышение предела прочности при изгибе ФЦП на 15%.

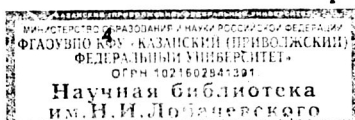
Практическая значимость работы:

1. Разработан оптимальный состав модифицированного смешанного вяжущего для фиброцементных плит, отличающийся следующими физико-механическими характеристиками: предел прочности при изгибе – 27,5 МПа, морозостойкость – 250 циклов, водопоглощение – 3%, ударная вязкость – 2,5 кДж/м².

2. Получены ФЦП с высокими физико-механическими параметрами и долговечностью при сокращении энергозатрат автоклавной обработки на 15-20%.

Реализация работы. Осуществлен выпуск опытно-промышленной партии фиброцементных плит на основе модифицированного смешанного вяжущего на предприятии ОАО «ЛАТО» (Республика Мордовия). Результаты работы используются в учебном процессе при подготовке студентов специальности 270102 «Промышленное и гражданское строительство» в рамках дисциплины «Технология строительных процессов», а также на курсах повышения квалификации инженерно-технических работников строительной отрасли Республики Татарстан.

Достоверность результатов, научных выводов и рекомендаций диссертационной работы обеспечиваются большим объемом экспериментальных дан-



ных, полученных современными методами испытаний и исследований (РФА, ДТА, электронно-растровая микроскопия, ИК-спектроскопия), корреляцией экспериментальных результатов, полученных разными независимыми методами и статистической обработкой результатов исследований.

Апробация работы. Основные результаты выполненных исследований докладывались и обсуждались на республиканских научных конференциях по проблемам архитектуры и строительства (Казань: КГАСУ, 2008, 2009, 2010, 2011, 2012); XV академических чтениях РААСН – Международной научно-технической конференции «Достижения и проблемы материаловедения и модернизации строительной индустрии» (Казань: КГАСУ, 2010); Всероссийской научно-практической конференции молодых ученых «Инновации и актуальные проблемы техники и технологий» (Саратов: СГТУ, 2010); Международной молодежной научной конференции «XIX Туполевские чтения» (Казань: КГТУ, 2011); II Международном семинаре-конкурсе молодых ученых и аспирантов, работающих в области вяжущих веществ, бетонов и сухих смесей (Москва: Экспоцентр, 2011); научно-практической конференции студентов и аспирантов «Наука и инновации в решении актуальных проблем города» (Казань, 2011).

Работа отмечена Дипломом лауреата конкурса молодых ученых на XV академических чтениях РААСН (2010), Дипломом VI конкурса «50 лучших инновационных идей для РТ» (2010), Дипломом II степени на Международной молодежной научной конференции «XIX Туполевские чтения» (2011), стипендиями Мэра г.Казани и Президента РФ (2011).

Публикации. По теме диссертации опубликовано 9 работ (в рецензируемых изданиях, рекомендованных ВАК РФ, 3 научные статьи). Поданы 2 заявки на изобретение: «Фиброцементная смесь» (№ 2012101728 от 18.01.2012) и «Гидрофобизирующий состав для пропитки фиброцементных изделий и способ его нанесения» (№ 2011145985 от 11.11.2011).

Структура и объем работы. Диссертация состоит из введения, 6 глав, общих выводов, списка литературы из 192 наименований и приложений. Работа изложена на 143 страницах машинописного текста, включает 40 таблиц, 37 рисунков.

Автор выражает благодарность научному руководителю профессору Изотову В.С. за консультативную помощь при выполнении работы, а также коллегам по кафедре ТОМС за доброжелательность и постоянное внимание к работе.

На защиту выносятся:

- результаты исследования влияния наиболее эффективных активных минеральных добавок (алюмосиликат, биокремнезем, диатомит, доменный шлак, каолин, трепел и ферросилиций), флокулянтов (полиакриламид Besfloc K4000, Besfloc K4032, Besfloc K4034, Besfloc K4041, Besfloc K4046 и Nalco 9601) и кремнийорганических соединений (ГКЖ-11К и ФЭС-50) на свойства цементного теста, гидратацию вяжущего и физико-механические свойства фиброцементных плит;

- результаты исследований оптимизации состава модифицированного смешанного вяжущего для получения фиброцементных плит, отличающихся

повышенной прочностью и долговечностью;

- результаты оптических, дифференциально-термических, рентгеноструктурных и инфракрасно-спектроскопических исследований структуры модифицированного смешанного вяжущего;
- результаты оптимизации режима автоклавной обработки фиброцементных плит, позволяющие сократить энергозатраты на 15-20%.

ОСНОВНОЕ СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ

Во введении обоснована актуальность темы, сформулированы цель и задачи исследования, научная новизна работы и ее практическая значимость.

В первой главе представлен анализ литературных данных о направлениях и методах повышения физико-механических свойств и долговечности ФЦП, позволяющий сформулировать основные направления исследований, обосновано применение модифицирующих добавок в производстве ФЦП.

Во второй главе приведены характеристики применяемых материалов, дано описание инструментальной базы и методов исследования.

При проведении экспериментальных исследований в качестве основных исходных компонентов использовались:

- портландцементы марок ПЦ500Д0 (ЦЕМ I 42,5Н) производства ОАО «Вольскцемент» и ПЦ400Д20 (ЦЕМ II/A-K (Ш-П) 32,5 Н) производства ОАО «Ульяновскцемент»;
- в качестве мелкого заполнителя – молотый песок Камско-Устьинского месторождения, удовлетворяющий требованиям ГОСТ 8736-93;
- в качестве волокнистого материала – целлюлоза хвойная сульфатная небеленая марки НСК-0 производства ОАО «Соломбальский ЦБК» по СТО 00279189-2-2007;
- активные минеральные добавки (АМД) природного и искусственного происхождения: отработанный катализатор нефтехимического синтеза (алюмосиликат), биокремнезем, диатомит, доменный шлак, каолин, трепел и ферросилиций;
- кремнийорганические соединения (КОС): ФЭС-50, ГКЖ-11К (ОАО «Химпром»).

При исследовании структуры и свойств цементных композиций применяли стандартные методы испытаний, изложенные в соответствующих ГОСТ, а также современные методы физико-химического анализа: калориметрический, комплексный термический и рентгенофазовый, а также электронную растровую микроскопию и инфракрасную спектроскопию.

Физико-механические характеристики, морозостойкость и водопоглощение ФЦП определяли по ГОСТ 8747-88. Контракцию цементного теста определяли по методикам измерения МИ 2486-98 и МИ 2487-98 при помощи контракциометрического тестера активности цемента «Цемент-прогноз».

Для оптимизации состава и параметров автоклавной обработки ФЦП повышенной долговечности на основе модифицированного смешанного вяжущего использовали математическое планирование эксперимента. Адекватность полу-

ченных математических моделей оценивали с помощью критерия Фишера.

В третьей главе проведена оптимизация состава ФЦП, исследовано влияние состава матрицы (Ц:П) при различной степени дисперсности ($S_{уд}$) кварцевого песка, коэффициента фибрового армирования и степени помола целлюлозных волокон на физико-механические характеристики ФЦП.

На основе обзора литературных данных принят стандартный режим автоклавной обработки ФЦП (3ч+9ч+3ч).

Влияние цементно-песчаного отношения матрицы на предел прочности при изгибе ФЦП согласно проведенным экспериментальным исследованиям описывается полиномом 3-й степени следующего вида: $R_{(u/n)} = -0.1x^3 - 0.1357x^2 + 3.6643x + 5.1$ с величиной достоверности аппроксимации $R_{(u/n)}^2$, равной 0,98, согласно которому максимальные показатели достигаются при соотношении цемента к песку 1:2, при оптимальной $S_{уд} = 310 \text{ м}^2/\text{кг}$.

Основным химическим процессом при автоклавной обработке является взаимодействие между гидроксидом кальция, кремнеземом и водой, сопровождающееся образованием низкоосновных гидросиликатов кальция, которые цементируют непрореагировавшие зерна в искусственные конгломераты. Скорость реакций и прочность конгломератов возрастают по мере повышения дисперсности сырьевых материалов. Зависимость предела прочности при изгибе ФЦП от $S_{уд}$ кварцевого песка (192, 210, 310, 410 $\text{м}^2/\text{кг}$), определенной при цементно-песчаном отношении 1:2, описывается полиномом 2-й степени следующего вида: $R_{(S_{уд})} = -0.1236x^2 + 3.19x + 96.58$, с величиной достоверности аппроксимации $R_{(S_{уд})}^2$, равной 99,8 %.

Согласно результатам исследований влияния содержания волокон целлюлозы при различных значениях тонкости помола кварцевого песка на предел прочности при изгибе ФЦП, изготовленных на ПЦ500Д0 Вольского завода, следует, что максимальные показатели прочности обеспечиваются при содержании волокон целлюлозы в пределах 5 – 6%, при содержании волокон целлюлозы менее 5% и более 6% - прочность ФЦП снижается.

По результатам исследований определено оптимальное значение $S_{уд}$ кварцевого песка, равное 310 $\text{м}^2/\text{кг}$, дальнейшее его увеличение незначительно увеличивает предел прочности при изгибе, но значительно увеличивает энергетические затраты.

Установлено, что существенное влияние на формирование структуры и свойств ФЦП оказывает степень дисперсности целлюлозного волокна. Получена математическая зависимость предела прочности при изгибе ФЦП от степени помола целлюлозного волокна (x , °ШР), которая выражается полиномом второй степени следующего вида: $R_{изг} = -0.0125x^2 + 0.885x - 0.8491$, согласно которой максимальные показатели достигаются при степени помола целлюлозы равной 30-40 °ШР.

Выполнены экспериментальные исследования влияния АМД на предел прочности при изгибе автоклавированных ФЦП (рис.1). АМД вводили взамен части молотого кварцевого песка.

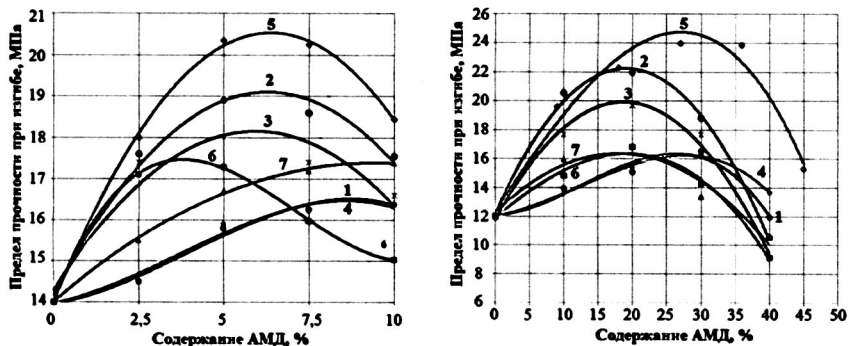


Рис. 1. Влияние АМД на прочность ФЦП на основе ПЦ400Д20 (слева) и ПЦ500Д0 (справа): 1-алюмосиликат; 2-биокремнезем; 3-диатомит; 4-доменный шлак; 5-каолин; 6-трепел; 7-ферросилиций.

Получены уравнения регрессии, характеризующие влияние исследуемых АМД на прочность ФЦП типа: $R_{изг} = f(\text{содержание АМД})$, что позволило определить оптимальное содержание АМД в составе смеси и максимальные показатели предела прочности при изгибе в зависимости от вида применяемого цемента.

Все исследуемые АМД при автоклавной обработке повышают предел прочности при изгибе ФЦП на 18-200%, при этом наиболее существенное повышение достигается при введении каолина в количестве 5-7,5% от массы ПЦ400Д20 и 25-30% от массы ПЦ500Д0 с увеличением прочности с 12-14 МПа до 20-24 МПа.

В основе технологии ФЦП важным технологическим процессом является создание благоприятных условий осаждения фиброцементных суспензий. Для этих целей применяются различные флокулянты. Из числа флокулирующих добавок нами определен полиакриламид (ПАА). В литературе нет данных по влиянию молекулярной массы и других характеристик ПАА на скорость осаждения суспензий на основе цемента и целлюлозного волокна, и на основные характеристики ФЦП. В этой связи нами проведены исследования влияния степени ионного заряда ПАА на скорость осаждения фиброцементной суспензии, нормальную густоту (НГ), сроки схватывания цементного теста и прочностные характеристики ФЦП.

Результаты исследований влияния ПАА на время осаждения фиброцементной суспензии приведены на рис. 2, из которого видно, что эффективность осаждения увеличивается с увеличением степени ионного заряда добавки и, соответственно, молекулярной массы. Наиболее эффективная из рассматриваемых – добавка ПАА «Besfloc K4046», отличающаяся самой высокой степенью ионного заряда и молекулярной массой. Введение в фиброцементную суспензию в количестве 0,05% от массы цемента ПАА «Besfloc K4046» способствует ускорению оседания частиц в 8 раз по сравнению с составом без добавки. Это способствует ускорению фильтрации фиброцементных суспензий, уменьшению уноса твердых частиц с отфильтрованной водой, интенсификации процесса осаждения твердой фазы из

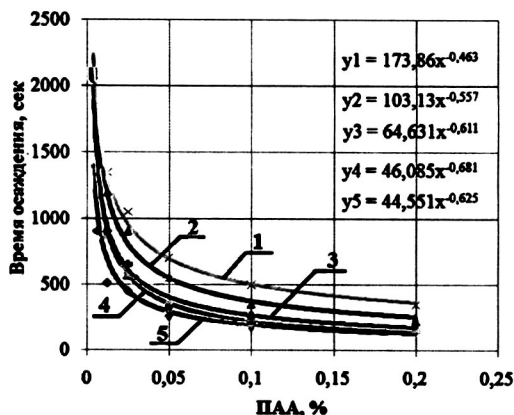


Рис. 2. Влияние добавок ПАА на время осаждения фиброцементной суспензии: 1-Besfloc K4000; 2- Besfloc K4032; 3- Besfloc K4041; 4-Nalco9601; 5- Besfloc K4046.

Как видно из данных, приведенных в табл.1, наиболее эффективной из исследуемых флокулирующих добавок является ПАА «Besfloc K4046», отличающийся высокой степенью ионного заряда. Введение указанной добавки в фиброцементную смесь в количестве 0,05-0,1% увеличивает предел прочности при изгибе на 10-15% за счет связывания целлюлозных волокон и более полной гидратации ПЦ, при этом эффект усиливается при совместном введении с каолином.

Таблица 1
Влияние добавок ПАА на предел прочности при изгибе ФЦП

Марка добавки ПАА	Ионный заряд	Степень ионного заряда	Содержание добавки, %	Ср. плотность, г/см ³	Прочность на изгиб ФЦП, (МПа) на основе следующих цементов:	
					ПЦ400Д20	ПЦ500Д0
—	—	—	—	1,59	14,0/20,4	12,0/24,0
BESFLOC K4000	Неионогенный	Нейтральный	0,05	1,59	14,4/20,9	12,4/24,2
			0,10	1,60	14,6/21,2	13,0/24,7
			0,15	1,55	11,2/16,5	9,3/16,5
			0,05	1,59	14,8/21,2	12,9/24,2
BESFLOC K4032	Анионный	Очень низкий	0,10	1,60	15,3/22,8	13,5/24,8
			0,15	1,55	11,5/16,6	9,6/16,9
			0,05	1,59	15,0/21,2	13,2/24,4
BESFLOC K4034	Анионный	Низкий	0,10	1,60	15,5/23,2	13,7/25,0
			0,15	1,55	11,6/16,7	9,8/17,3
			0,05	1,59	15,2/21,3	13,4/24,7
BESFLOC K4041	Анионный	Средний	0,10	1,60	15,7/23,7	13,8/25,3
			0,15	1,55	11,8/16,9	10,0/17,9
			0,05	1,59	15,2/21,3	13,4/24,7

технологичной воды, ускорению процесса осветления в рекуператорах.

Как показали исследования, все виды добавок ПАА в количестве 0,05-0,15% от массы цемента незначительно увеличивают НГ цементного теста и в зависимости от их содержания оказывают примерно одинаковое влияние на сроки схватывания цементного теста. Так, начало схватывания наступает на 54-64 мин позже, а конец схватывания на 16-31 мин раньше состава без добавок.

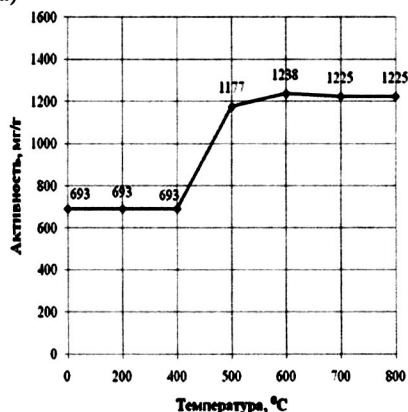
BESFLOC K4046	Анионный	Высокий	0,05	1,59	15,4/21,4	13,6/25,2
			0,10	1,60	16,1/24,6	14,4/25,9
			0,15	1,55	12,3/17,1	10,6/18,8
NALCO 9601	Анионный	Высокий	0,05	1,59	15,0/21,0	13,3/25,0
			0,10	1,60	15,7/24,4	14,0/25,5
			0,15	1,55	12,0/16,9	10,2/18,5

**Примечание: над чертой указано значение для состава ФЦП без АМД, под чертой для состава с оптимальным содержанием добавки каолина.*

В четвертой главе приведены результаты исследований по повышению физико-механических свойств и долговечности ФЦП, а также оптимизированы параметры автоклавной обработки ФЦП.

Гидравлическую активность каолина повышали путем обжига и последующей кислотной активации. Результаты исследований, приведенные на рис.3а показывают, что термическая обработка каолина повышает его гидравлическую активность с 693 до 1238 мг/г, при этом оптимальная температура термической обработки составляет 600°C, а время обработки 30 мин.

а)



б)



Рис. 3. Влияние температуры обжига и кислотной активации на активность исследуемой минеральной добавки на основе каолина

Последующая активация метакаолина 3% раствором муравьиной кислоты увеличивает гидравлическую активность в два раза по сравнению с исходным каолином (рис.3а и 3б).

Особенности влияния режимов термической и кислотной обработки каолина на изменение его фазового состава изучали с помощью ИК-спектроскопии. Исследования метакаолина, активированного 3% раствором муравьиной кислоты (далее метакаолин-А), показали, что в диапазоне волновых чисел 3600–2900 см⁻¹, отвечающих валентным колебаниям связанных ОН-групп, и в области 1651–1644 см⁻¹ происходит резкое возрастание интенсивности полос. С другой стороны, относительная интенсивность пиков в интервалах частот 913–912 и 1032–1029 см⁻¹, ответственных за возмущения

кислородосодержащей группы Si-O и связи в октаэдрических слоях Al^{3+} с O^{2-} и OH^- , уменьшается в 1,6-2,3 раз. Особый интерес вызывает появление в ИК спектрах метакеолина-А пика в области 2146–2144 cm^{-1} , который, вполне возможно, относится к образованию в системе связи Si-H. Характерно, что при росте концентрации муравьиной кислоты в системе с 1 до 3 мас. % интенсивность данной полосы поглощения увеличивается вдвое, что, вероятно, связано с частичным разрушением алюмосиликата под действием муравьиной кислоты. Предположительно, в процессе формирования сольватной оболочки на поверхности частиц твёрдой фазы существенно увеличивается количество связанных OH-групп, а также возможно образование Si-H-связей.

Таким образом, обработка метакеолина муравьиной кислотой позволяет увеличить количество связанных OH-групп. И вероятно, может приводить к образованию Si-H-связи.

Как показали исследования, добавки метакеолина и метакеолина-А не существенно влияют на НГ и сроки схватывания цементного теста.

Результаты исследования влияния термической и кислотной модификации каолина на предел прочности при изгибе и водопоглощение автоклавированных фиброцементных плит приведены в табл.2.

Таблица 2

Влияние активированных АМД на предел прочности при изгибе автоклавированных ФЦП

Вид добавки	Ульяновский ПЦ400Д20			Вольский ПЦ500Д0		
	Содержание АМД, %	Прочность на изгиб ФЦП, МПа*	W, %	Содержание АМД, %	Прочность на изгиб ФЦП, МПа*	W, %
-	-	<u>14,0</u> 100%	20,0	-	<u>12,0</u> 100%	20,0
Каолин	2,5	<u>18,0</u> 129%	19,1	18	<u>22,1</u> 184%	17,4
	5,0	<u>20,3</u> 145%	18,7	27	<u>24,0</u> 200%	16,9
	7,5	<u>20,2</u> 144%	18,7	36	<u>23,9</u> 199%	16,9
	10	<u>18,5</u> 132%	19,0	45	<u>15,4</u> 128%	19,0
Метакеолин (600°C)	2,5	<u>19,8</u> 141%	18,7	18	<u>24,3</u> 202%	16,8
	5,0	<u>22,3</u> 159%	18,1	27	<u>26,4</u> 220%	16,3
	7,5	<u>22,2</u> 159%	18,1	36	<u>26,3</u> 219%	16,3
	10	<u>20,4</u> 146%	18,6	45	<u>16,9</u> 141%	18,7

Метакаолин-А	2,5	$\frac{20,7}{148\%}$	18,5	18	$\frac{25,4}{212\%}$	16,6
	5,0	$\frac{23,0}{166\%}$	18,0	27	$\frac{27,6}{230\%}$	16,0
	7,5	$\frac{23,2}{166\%}$	18,0	36	$\frac{27,5}{229\%}$	16,0
	10	$\frac{21,3}{152\%}$	18,4	45	$\frac{17,7}{147\%}$	18,5

**Примечание: над чертой прочность в МПа, под чертой – процентное отношение к контрольному.*

Как видно из данных, приведенных в табл. 2, использование в качестве АМД метакаолина и метакаолина-А позволяет повысить предел прочности при изгибе ФЦП на 10-15% по сравнению с исходным каолином.

Недостатком ФЦП на основе целлюлозных волокон являются высокие значения водопоглощения (16%), деформации усадки/набухания (1 мм/м) и невысокое значение морозостойкости (F100).

Для повышения указанных выше характеристик нами использованы КОС. При выборе КОС для объемной и поверхностной гидрофобизации ФЦП в работе рассмотрены водорастворимые и водонерастворимые соединения. Из большого числа соединений этих видов определены 2 наиболее эффективных представителя: ФЭС-50 и ГКЖ-11. Изучалось влияние этих КОС на НГ, сроки схватывания цементного теста, водопоглощение, морозостойкость и показатели поровой структуры модифицированных ФЦП. Добавки КОС замедляют начало и конец схватывания, особенно ГКЖ-11К и замедляют гидратацию портландцемента (гл.5). Установлено оптимальное содержание КОС, при котором их отрицательное влияние на сроки схватывания цементного теста и гидратацию портландцемента минимально (до 0,2%).

Результаты влияния гидрофобизирующих добавок на кинетику водопоглощения, морозостойкость ФЦП и показатели краевого угла смачивания при объемном и поверхностном способе гидрофобизации представлены в табл. 3, 4.

Таблица 3

Кинетика водопоглощения, морозостойкость и значения краевого угла смачивания образцов ФЦП при объемной гидрофобизации

Вид модификатора	Содержание модификатора, % от массы ПЦ	Водопоглощение, %			Морозостойкость, циклов	Краевой угол смачивания θ , град.
		6 час.	12 час.	24 час.		
-	-	10,4	13,3	16	100	34
ГКЖ-11К	0,10	8,5	12,5	14,6	100	40
	0,15	8,1	11,9	14,3	100	41
	0,20	8	11,8	14,2	100	41
ФЭС-50	0,10	2,9	3,6	4,3	150	95
	0,15	2	2,6	3	250	103
	0,20	2	2,5	2,9	250	103

Как видно из данных, приведенных в табл. 3, исследуемые КОС снижают водопоглощение во все сроки испытания. Однако наиболее существенное снижение водопоглощения наблюдается в присутствии модификатора ФЭС-50 в количестве 0,15-0,2% от массы цемента. Добавка ГКЖ-11К не оказывает влияния на морозостойкость ФЦП при объемном способе гидрофобизации, а добавка ФЭС-50, введенная в количестве 0.15-0.20 %, повышает указанную характеристику на 150 циклов.

Таблица 4

Кинетика водопоглощения и значения краевого угла смачивания образцов ФЦП при поверхностной гидрофобизации

Вид модификатора	Концентрация модификатора в пропиточном растворе, %	Водопоглощение, % через			Морозостойкость, циклов	Краевой угол смачивания θ , град.
		6 час.	12 час.	24час.		
-	-	10,4	13,3	16	100	34
ГКЖ-11К	50	3,19	4	5,65	150	90
	25	1,89	2,61	3,08	150	102
	12	2,39	3,12	3,17	150	102
	6	1,95	2,68	3,83	100	98
	3	3,72	5,46	7,3	100	81
ФЭС-50	50	1,15	1,38	1,83	200	110
	25	1,4	1,64	2,1	200	107
	12	1,66	2,14	2,61	150	105
	6	2,16	2,43	2,97	150	103
	3	2,29	2,7	3,32	150	101

Из табл. 4 видно, что растворы КОС значительно снижают водопоглощение образцов ФЦП. При этом пропитка образцов плит раствором ФЭС-50 наиболее оптимальной концентрацией 50% позволяет снизить водопоглощение в 8,7 раза, в то время как пропитка раствором ГКЖ-11К снижает водопоглощение только в 5,2 раза. Поверхностная гидрофобизация в меньшей степени оказывает влияние на морозостойкость ФЦП, так пропитка в 12-50% растворе ГКЖ-11К увеличивает марку по морозостойкости на 50 циклов. Пропитка в 25-50% растворе ФЭС-50 увеличивает марку по морозостойкости на 100 циклов, в 3-12% растворе на 50 циклов.

Экспериментальные исследования влияния изучаемых КОС на показатели поровой структуры ФЦП при объемной и поверхностной гидрофобизации, выполненные по ГОСТ 12730.4-78, показали, что КОС оказывают существенное влияние на характер изменения поровой структуры материала. При объемной гидрофобизации в образцах с добавками полный объем пор снижается на 0,2-3,2 %, открытых капиллярных пор – на 1,4-13,1 %, открытых некапиллярных пор – на 0,3-1,9 %, объем условно-закрытых пор увеличивается на 1,5-11,9 %, а показатель микропористости – на 0,06-1,51 %.

Поверхностная гидрофобизация оказывает влияние не только на общую пористость, но и на характер распределения пор. Объем открытых капиллярных

пор снижается с 16 до 1,83 %, что по нашему мнению обусловлено образованием кальциевых солей КОС, коагулирующих поры. При одновременном снижении общей пористости происходит существенное перераспределение объема открытых некапиллярных и условно-закрытых пор. Так, объем открытых некапиллярных пор снижается с 2,1 до 0,19 %, а объем условно-закрытых пор увеличивается с 1,1 до 14,63%.

Для уточнения совместного влияния модифицирующих добавок в составе фиброцементной смеси на основные эксплуатационные свойства ФЦП было проведено математическое планирование эксперимента.

Оптимизация состава ФЦП повышенной долговечности на основе модифицированного смешанного вяжущего проводилась путем реализации трехфакторного плана второго порядка. В качестве исходных независимых переменных определены такие факторы, как содержание: полиакриламида ($X_1=0,05-0,1$); активной минеральной добавки ($X_2=20-30$); кремнийорганического соединения ($X_3=0,1-0,2$) в % от массы цемента. В качестве отклика выбраны предел прочности ФЦП при изгибе (R), водопоглощение (W) и морозостойкость (F). Графическая интерпретация результатов обработки математической модели, показывающей влияние компонентов модифицированного смешанного вяжущего на предел прочности при изгибе ФЦП, приведена на рис.4.

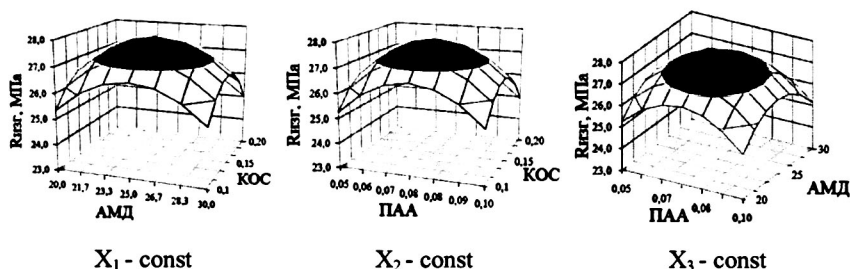


Рис. 4. Влияние состава модифицирующих добавок на предел прочности при изгибе ФЦП: где X_1 – содержание ПАА; X_2 – содержание АМД; X_3 – содержание гидрофобизатора; ПАА – полиакриламид *Besfloc K4046*; АМД – метакралин-К; КОС – ФЭС-50.

Произведена обработка результатов математического планирования, которая позволила получить следующие математические зависимости:

$$R = -43,135 + 326,4X_1 + 3,13X_2 + 162,53X_3 + 0,35X_1X_2 - 2252,9X_1^2 - 0,053X_2^2 - 550,86X_3^2; \quad (1)$$

$$W = 37,44 - 171,98X_1 - 1,82X_2 - 60,73X_3 + 0,095X_1X_2 - 28,57X_1X_3 - 0,0476X_2X_3 + 1180,21X_1^2 + 0,0369X_2^2 + 174,1X_3^2; \quad (2)$$

$$F = -1757,5 + 13485,9X_1 + 97,58X_2 + 3476,64X_3 - 91506X_1^2 - 1,952X_2^2 - 9436,4X_3^2; \quad (3)$$

Как следует из уравнения регрессии (1), с увеличением расходов АМД и ПАА в составе фиброцементной смеси наблюдается рост прочности ФЦП.

Совместное повышение дозировок АМД с ПАА, и ПАА с КОС приводит к постепенному повышению прочности, а затем к ее снижению. Понижение прочности ФЦП при повышении дозировок ПАА и КОС, по-видимому, объясняется блокирующим действием на частицы портландцемента молекул указанных добавок, что особенно ясно проявляется при их совместном введении.

Снижение водопоглощения, как следует из математической зависимости (2), происходит при повышении дозировки гидрофобизатора и увеличивается при совместном повышении дозировок ПАА и АМД.

Увеличение морозостойкости, как следует из математической зависимости (3), происходит при повышении дозировки АМД, а также при совместном действии повышенных добавок АМД и КОС.

На основе математического планирования эксперимента определено оптимальное содержание компонентов модифицированного смешанного вяжущего для ФЦП повышенной долговечности: ПАА – 0,075 %, АМД – 25 %, КОС – 0.15% от массы цемента.

Вышеуказанные добавки, как показали экспериментальные исследования, оказывают существенное влияние на прочность и долговечность ФЦП, которые зависят от режимов автоклавной обработки. В этой связи, на наш взгляд, необходимо уточнить влияние режимов автоклавной обработки ФЦП на основе модифицированного смешанного вяжущего на основные эксплуатационные свойства ФЦП.

Оптимизация параметров автоклавной обработки ФЦП, выполненная методом математического планирования эксперимента, позволила получить зависимость (4) прочности ФЦП от скорости нагрева (X_1), охлаждения (X_3) и времени изотермической выдержки (X_2), согласно которой увеличение скорости нагрева с 58 до 88°C/ч не оказывает существенного влияния на прочность при изгибе ФЦП, а оптимальным режимом автоклавной обработки ФЦП повышенной долговечности является: скорость нагрева – 88°C/ч, время изотермической выдержки при $t=175^\circ\text{C}$ – 5 ч, скорость охлаждения – 88°C/ч.

$$R_{\text{сжм}} = -79,796 + 0,6035X_1 + 11,33X_2 + 0,81X_3 + 0,00489X_1X_2 + 0,00089X_1X_3 - 0,0236X_2X_3 - 0,0037X_1^2 - 0,68529X_2^2 - 0,0036X_3^2; \quad (4)$$

Оптимизация параметров автоклавной обработки позволила сократить ее продолжительность на 4 часа.

Таким образом, с учетом оптимизации состава и режимов автоклавной обработки ФЦП, определены их физико-механические, деформативные и теплофизические характеристики: прочность на изгиб – 27,5 МПа, теплопроводность – 0,22 Вт/м °C, усадка – 0,15 мм/м, морозостойкость – 250 циклов.

В пятой главе рассматриваются результаты исследования влияния АМД, добавок КОС и ПАА на процессы гидратации, структурообразования фиброцементных композиций и особенности формирования фазового состава продуктов гидратации портландцемента.

Установлена связь гидравлической активности АМД с процессами гидратации и структурообразования смешанного вяжущего. Гидратация смешанного

вяжущего изучалась методами термосной калориметрии и контракции.

Значения результатов расчета удельного количества выделившегося тепла при гидратации смешанного на основе ПЦ500Д0 приведены в табл.5. За удельное тепловыделение принято количество выделившегося тепла, отнесенного к одному грамму вяжущего (над чертой) и к одному грамму клинкерной части вяжущего (под чертой).

Таблица 5

Тепловыделение и контракция смешанного вяжущего

Вид АМД	Доля АМД в вяжущем, %	Удельное тепловыделение, (кал/г)	Температурный максимум, °С	Время достижения темпер. максимума, мин	Контракция за 8 часов, $10^{-3} \text{ см}^3/\text{г}$ (Vв)/(Vк)
Алюмосиликат А=1171,7мг/г	-	-/64	67,0	660	-/5,25
	10	72/79	70,5	650	5,0/5,50
	20	51/61	69,6	655	4,9/5,88
	30	41/53	56,4	755	4,8/6,24
	40	33/46	50,7	795	4,7/6,58
Биокремнезем А=1489,3мг/г	10	76/84	75,6	630	5,1/5,61
	20	55/66	72,5	645	4,9/5,88
	30	45/59	65,2	740	4,9/6,37
	40	37/52	57,0	780	4,8/6,72
Диатомит А=1455,9мг/г	10	73/80	68,7	665	5,0/5,50
	20	52/62	69,1	715	4,9/5,88
	30	42/55	61,5	760	4,8/6,24
	40	34/48	53,7	805	4,75/6,65
Домен. шлак А=327,1мг/г	10	69/76	68,4	660	4,9/5,39
	20	48/58	65,2	670	4,8/5,76
	30	40/52	57,1	765	4,7/6,11
	40	33/46	49,0	805	4,5/6,30
Каолин А=693,0мг/г	10	74/82	71,5	645	5,1/5,60
	20	53/65	72,4	690	5,0/6,00
	30	43/57	64,9	750	4,9/6,4
	40	35/49	56,5	790	4,8/6,70
Трепел А=1498,5мг/г	10	72/79	71,4	655	5,1/5,61
	20	51/62	70,0	695	5,0/6,00
	30	42/55	62,4	760	4,9/6,37
	40	35/49	53,0	795	4,8/6,72
Ферросилиций А=1450,5мг/г	10	70/77	69,9	650	4,8/5,28
	20	49/59	68,1	655	4,7/5,64
	30	40/52	58,6	765	4,6/5,98
	40	32/45	50,0	800	4,4/6,16

Анализ кинетики тепловыделения показывает, что введение АМД в состав смешанного вяжущего оказывает влияние, как на температуру, так и на ход процесса гидратации вяжущего. При содержании АМД 10-20 % от массы вяжущего температура его гидратации на 3-5°С выше, чем у исходного

портландцемента. Более раннее достижение температурного максимума на кривых гидратации смешанного вяжущего с содержанием АМД до 20 % свидетельствует об интенсификации процесса гидратации в начальный период твердения. Увеличение количества АМД в составе вяжущего, особенно более 20 %, приводит к замедлению процесса гидратации и снижению температурного максимума. Максимальная температура гидратации смешанного вяжущего с содержанием АМД до 20 % превышает максимальную температуру гидратации исходного портландцемента. Это связано с более высокой степенью гидратации смешанного вяжущего по сравнению с исходным портландцементом, т.к. на наш взгляд клинкерные зерна в присутствии АМД реагируют с водой быстрее, чем в чистом портландцементе. Частицы добавки, как показал седиментационный анализ, значительно меньше клинкерных зерен. Располагаясь между ними, они разъединяют клинкерные зерна и тем самым облегчают доступ воды к их поверхности. С другой стороны, АМД, взаимодействуя с гидроксидом кальция, способствует более глубокой гидратации клинкерных зерен и увеличивает объем гидратных новообразований и соответственно, количество выделяемого при их образовании тепла.

Введение ПАА в цементное тесто, в зависимости от дозировки оказывает различное влияние на ход и кинетику гидратации портландцемента (рис.5).

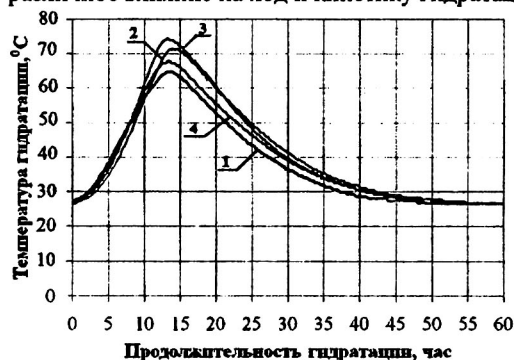


Рис.5. Кинетика тепловыделения цементного теста с добавкой ПАА «Besfloc K4046»:

1-исходный ПЦ; 2-0,05%; 3-0,1%; 4-0,15% от массы ПЦ.

Достижение температурного максимума на кривых гидратации портландцемента с содержанием ПАА до 0,1% свидетельствует об интенсификации процесса гидратации в начальный период твердения. Увеличение количества ПАА в составе более 0,1% приводит к замедлению процесса гидратации цемента и снижению температурного максимума.

Также удельное тепловыделение портландцемента во все сроки

гидратации растет с увеличением содержания ПАА до 0,1% и снижается при дальнейшем увеличении его дозировки. В этом отношении оптимальным является содержание 0,5-0,1%. Исследования контракции показали, что введение ПАА в цементное тесто, в зависимости степени ионного заряда, молекулярной массы и концентрации оказывает примерно одинаковое влияние на контракцию и активность портландцемента. Рост активности и величины удельной контракции портландцемента растет при содержании ПАА до 0,1%. Увеличение количества ПАА в составе более 0,1% приводит к снижению

активности портландцемента.

Результаты исследования фазового состава фиброцементной матрицы на основе модифицированного смешанного вяжущего показали, что в целом наблюдается существенное увеличение количества гидросиликатов $C_2SH(C)$ с межплоскостным расстоянием 2,77 Å, низкоосновных гидросиликатов кальция типа $CSH(A)$ (2,74 Å) и тоберморита (2,97 Å), а также снижением величины пиков $Ca(OH)_2$ и высокоосновных гидросиликатов типа C_2SH_2 (2,18 Å).

Уменьшение пика гидроксида кальция объясняется связыванием его АМД в низкоосновные гидросиликаты кальция типа CSH .

Исследования образцов фиброцементной матрицы с использованием дифференциально-термического анализа показали, что в образцах фиброцементной матрицы на основе модифицированного смешанного вяжущего при автоклавной обработке по оптимальному режиму происходит более глубокая гидратация силикатной фазы, о чем свидетельствует увеличение эндозффекта при температуре 160-170 °С.

ИК-спектроскопия цементного камня подтверждает результаты РФА и ДТА.

В шестой главе излагаются рекомендации по организации производства ФЦП на основе модифицированного смешанного вяжущего и технико-экономические показатели ФЦП оптимального состава.

Приложение содержит акты производственной апробации результатов экспериментальных исследований, проекты технических условий и технологического регламента производства ФЦП на основе модифицированного смешанного вяжущего.

ОБЩИЕ ВЫВОДЫ

1. Разработаны составы ФЦП на основе модифицированного смешанного вяжущего и целлюлозных волокон с повышенными физико-механическими свойствами и долговечностью.

2. Впервые установлены зависимости влияния цементно-песчаного отношения, количества целлюлозного волокна и степени его дисперсности при разной удельной поверхности кварцевого песка на физико-механические свойства ФЦП, согласно которым максимальные показатели обеспечиваются при Ц:П=1:2, содержании целлюлозных волокон распушенных до 30-40 °ШР в количестве 5-6% при $S_{уд}$ кварцевого песка равной 310 м²/кг.

3. Впервые исследовано влияние степени ионного заряда и молекулярной массы ПАА на кинетику гидратации смешанного вяжущего, скорость осаждения фиброцементной суспензии и физико-механические свойства ФЦП. При этом установлено, что наилучшее влияние на вышеуказанные характеристики оказывает ПАА Besfloc K4046, отличающийся более высокой молекулярной массой и степенью ионного заряда.

4. Изучены и уточнены закономерности влияния модифицированного смешанного вяжущего на физико-механические свойства и долговечность ФЦП. Установлено, что повышение прочности, морозостойкости, снижение

водопоглощения ФЦП при введении модифицирующих добавок обеспечивается за счет формирования плотной и однородной структуры ФЦП (полный объем пор снижается на 0,2-3,2%, открытых капиллярных пор снижается на 1,4-13,1%, открытых некапиллярных пор снижается на 0,3-1,9%, объем условно-закрытых пор увеличивается на 1,5-11,9%, показатель микропористости увеличивается на 0,06-1,51%). Применение модифицированного смешанного вяжущего позволяет снизить водопоглощение в 5 раз (с 16 до 3%) и повысить морозостойкость ФЦП в 2,5 раза (с F100 до F250).

5. Определены оптимальные параметры автоклавной обработки ФЦП повышенной долговечности на основе модифицированного смешанного вяжущего: скорость подъема температуры – 88 °С/ч, изотермическая выдержка при температуре 175 °С – 5 ч, скорость охлаждения - 88 °С/ч, позволяющие сократить общую продолжительность на 4 ч при сохранении высоких физико-механических свойств и долговечности.

6. Проведена сравнительная оценка эффективности объемной и поверхностной гидрофобизации ФЦП на основе целлюлозных волокон и модифицированного смешанного вяжущего. Установлено, что наилучшие результаты обеспечиваются при объемной гидрофобизации соединением ФЭС-50 в количестве 0,15-0,2% от массы цемента. Морозостойкость при этом увеличивается с 100 до 250 циклов, в то время как при поверхностной гидрофобизации только до 150 циклов.

7. Установлены особенности влияния АМД и химических добавок на формирование микро- и макроструктуры модифицированного смешанного вяжущего и ФЦП на его основе, из которых следует, что конечные продукты твердения модифицированного смешанного вяжущего существенно отличаются от продуктов твердения исходного вяжущего. Принципиальным отличием, как это следует из данных ДТА, РФА и электронной микроскопии, является пониженное содержание свободного $\text{Ca}(\text{OH})_2$, высокоосновного гидросиликата кальция C_2SH_2 и высокоосновного гидроалюмината C_3AH_6 и повышенное содержание низкоосновных форм гидросиликатов и гидроалюминатов. Образующиеся гидратные новообразования имеют более высокую дисперсность, по сравнению с продуктами гидратации исходного вяжущего.

8. Проведенная опытно-промышленная проверка результатов исследований свидетельствует о потенциальной возможности и перспективности изготовления ФЦП повышенной долговечности на основе модифицированного смешанного вяжущего.

**Основное содержание диссертации опубликовано
в следующих работах:**

1. Мухаметрахимов, Р.Х. Исследование влияния состава матрицы фиброцементного композиционного материала на его физико-технические свойства / Р.Х.Мухаметрахимов, В.С. Изотов // Композиционные строитель-

- ные материалы. Теория и практика: Сб. статей межд. науч.-техн. конф. – Пенза : ПГУАС. – 2010. – С. 136–138.
2. *Мухаметрахимов, Р.Х.* Смешанное вяжущее для фиброцементных плит / Р.Х. Мухаметрахимов, В.С. Изотов // Теория и практика повышения эффективности строительных материалов: Материалы V Всеросс. конф. студентов, аспирантов и молодых ученых, Пенза : ПГУАС. – 2010. – С. 179–182.
 3. *Мухаметрахимов, Р.Х.* Структура и свойства модифицированных фиброцементных композиций / Р.Х. Мухаметрахимов, В.С. Изотов // Материалы XV академических чтений РААСН, Казань : Изд-во КазГАСУ, 2010. – Т. 1. – С. 331–334.
 4. *Мухаметрахимов, Р.Х.* Физико-химические исследования модифицированных фиброцементных композиций / Р.Х. Мухаметрахимов, В.С. Изотов // Физико-химические основы строительного материаловедения: Сб. трудов Межд. науч. конф., Харьков : – 2010. – С. 143–147.
 5. *Изотов, В.С.* Цементно-волоконный композиционный материал для фиброцементных плит / В.С. Изотов, Р.Х. Мухаметрахимов, Л.С. Сабитов // Строительные материалы. – 2011. – №5. – С. 20–21.
 6. *Мухаметрахимов, Р.Х.* Влияние активных минеральных добавок на гидратацию вяжущего и физико-механические свойства фиброцементных плит / Р.Х. Мухаметрахимов, В.С. Изотов // Известия КазГАСУ. – 2011. – №2 (16). – С. 213–217.
 7. *Мухаметрахимов, Р.Х.* Фиброцементные плиты на основе целлюлозных волокон / Р.Х. Мухаметрахимов, В.С. Изотов // Материалы всеросс. науч.-практ. конф. «Инновации и актуальные проблемы техники и технологий», – Саратов : СГТУ, 2010 – Т.2. – С. 292–294.
 8. *Мухаметрахимов, Р.Х.* Модифицированное смешанное вяжущее для фиброцементных плит / Р.Х. Мухаметрахимов, В.С. Изотов // Сб. докладов II Международного семинара-конкурса молодых ученых и аспирантов, работающих в области вяжущих веществ, бетонов и сухих смесей, Санкт-Петербург : «АлитИнформ». – 2011. – С. 82–87.
 9. *Мухаметрахимов, Р.Х.* Исследование влияния кремнийорганических соединений на свойства фиброцементных плит / Р.Х. Мухаметрахимов, В.С. Изотов // Известия КазГАСУ. – 2011. – №4 (18). – С. 254–259.

Подписано к печати «09» 04 2012 г. Формат 60х84/16 Печать RISO

Объем 1 п.л. Заказ № 187 Тираж 100 экз.

ПМО КГАСУ

420043, Казань, ул. Зеленая, д.1